

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240960

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C23C 14/34  
B01J 23/20  
B01J 23/22  
B01J 23/28  
B01J 23/745  
B01J 23/847  
B01J 23/88  
B01J 35/02  
B01J 37/02  
C23C 14/08

(21)Application number : 2000-378033

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.2000

(72)Inventor : ANZAKI TOSHIAKI  
ARAI DAISUKE  
KIJIMA YOSHIBUMI

(30)Priority

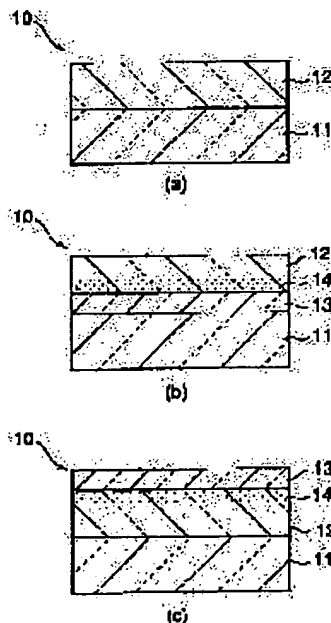
Priority number : 11363022    Priority date : 21.12.1999    Priority country : JP

(54) ARTICLE COATED WITH PHOTOCATALYTIC FILM, METHOD OF MANUFACTURING FOR THE ARTICLE, AND SPUTTERING TARGET USED FOR DEPOSITING THE FILM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve the problem that an efficient method for depositing a photocatalytic film having high photocatalytic activity onto a base material of large area by a sputtering method has not yet been developed and a high- activity photocatalytic film cannot be obtained.

**SOLUTION:** The article is manufactured by coating a glass plate with a photocatalytic film deposited by a sputtering method. The photocatalytic film contains, based on titanium oxide as a principal component, 0.01-10 wt.%, in total on the basis of metal, of at least one metal having a sputtering yield per ion of Ar 0.9 to 2.7 times that of Ti, preferably at least one metal selected from the metal group consisting of Fe, V, Mo, Nb, Al and Cr. This film is deposited on the base material by the following methods: (1) a method where film deposition is performed using a Ti-metal or Ti-suboxide sputtering target containing the above metal in an amount of 0.01-10 wt.% in total on the basis of metal; (2) a method where film deposition is performed using two sputtering targets to which inverted electric potential is applied so that an anode and a cathode are alternately formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-240960

(P 2 0 0 1 - 2 4 0 9 6 0 A)

(43)公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C23C 14/34		C23C 14/34	A
			N
B01J 23/20		B01J 23/20	M
23/22		23/22	M
23/28		23/28	M

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-378033(P 2000-378033)  
(22)出願日 平成12年12月12日(2000.12.12)  
(31)優先権主張番号 特願平11-363022  
(32)優先日 平成11年12月21日(1999.12.21)  
(33)優先権主張国 日本(J P)

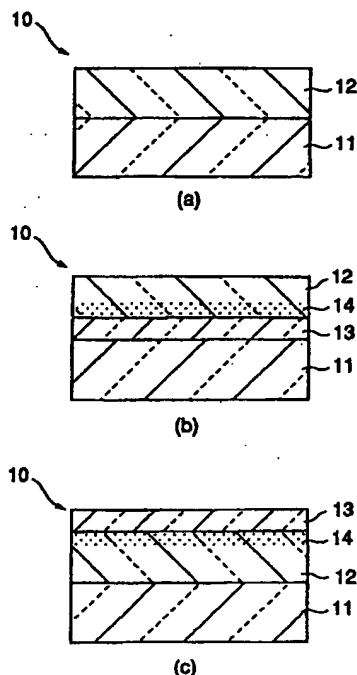
(71)出願人 000004008  
日本板硝子株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号  
(72)発明者 安崎 利明  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内  
(72)発明者 新井 大介  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内  
(72)発明者 木島 義文  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内  
(74)代理人 100069084  
弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】光触媒膜が被覆された物品、その物品の製造方法及びその膜を被覆するために用いるスパッタリングターゲット

(57)【要約】

【課題】大面積の基体に光触媒活性が高い光触媒膜をスパッタリング法で能率良く被覆する方法がなく、高活性の光触媒膜が得られていなかった。

【解決手段】ガラス板にスパッタリング法により成膜された光触媒膜が被覆された物品であって、光触媒膜は主成分であるチタン酸化物に対して、Arに対するスパッタリング率が、Tiの0.9倍以上、2.7倍以下である少なくとも一種の金属、好ましくはFe、V、Mo、Nb、Al、Crの金属群から選ばれた少なくとも一種の金属を、金属ベースの合計量で0.01~10重量%含有している。この膜は、1)前記金属を金属ベースの合計量で0.01~10重量%含有したTi金属またはTi亜酸化物スパッタリングターゲットを用いて成膜する方法、2)交互に陰極と陽極になるように反転する電位を印加する2つのスパッタリングターゲットを用いて成膜する方法、により基体上に被覆する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上にスパッタリング法により成膜された光触媒膜が被覆された物品であって、前記光触媒膜は、1)主成分であるチタン酸化物と、2)100eV～2000eVのイオンエネルギー領域における少なくとも一種のエネルギーを持つArに対するスパッタリング率が、Tiの0.9倍以上、2.7倍以下である少なくとも一種の金属、からなることを特徴とする光触媒膜が基体上に被覆された物品。

【請求項2】前記金属の前記スパッタリング率が、Tiの0.9倍以上、2.3倍以下であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒膜が被覆された物品。

【請求項3】前記金属がFe、V、Mo、Nb、Al、Crの金属群から選ばれた少なくとも一つの金属であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒膜が被覆された物品。

【請求項4】前記金属がFe、V、Mo、Nbの金属群から選ばれた少なくとも一つの金属であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒膜が被覆された物品。

【請求項5】前記金属がFe、V、Moの金属群から選ばれた少なくとも一つの金属であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒膜が被覆された物品。

【請求項6】前記金属の含有量は、金属ベースの合計量で0.01～10重量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光触媒膜が基体上に被覆された物品。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の金属群から選ばれた少なくとも一つの金属を、金属ベースの合計量で0.01～10重量%含有したTi金属スパッタリングターゲット。

【請求項8】請求項1～6のいずれかに記載の金属群から選ばれた少なくとも一つの金属を、金属ベースの合計量で0.01～10重量%含有したTi亜酸化物スパッタリングターゲット。

【請求項9】主成分としてのチタン酸化物と100eV～2000eVのイオンエネルギー領域における少なくとも一種のエネルギーを持つArに対するスパッタリング率が、Tiの0.9倍以上、2.7倍以下である少なくとも一種の金属を含有する光触媒膜を基体に被覆する方法において、少なくとも請求項7に記載のスパッタリングターゲットを用いて、酸素ガスを用いた反応性スパッタリング法にて作製することを特徴とする光触媒膜被覆物品の製造方法。

【請求項10】主成分としてのチタン酸化物と100eV～2000eVのイオンエネルギー領域における少なくとも一種のエネルギーを持つArに対するスパッタリング率が、Tiの0.9倍以上、2.7倍以下である少なくとも一種の金属を含有する光触媒膜を基体に被覆する方法において、少なくとも請求項8に記載のスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法にて作製

することを特徴とする光触媒膜被覆物品の製造方法。

【請求項11】主成分としてのチタン酸化物と100eV～2000eVのイオンエネルギー領域における少なくとも一種のエネルギーを持つArに対するスパッタリング率が、Tiの0.9倍以上、2.7倍以下である少なくとも一種の金属を含有する光触媒膜を基体に被覆する方法において、前記光触媒膜を構成する金属または金属酸化物のスパッタリングターゲットをそれぞれ貼りつけた2つのカソードを隣り合うように配置し、一方のカソードを陰極とするとときは他方のカソードを陽極に、前記他方のカソードを陰極とするとときは前記一方のカソードを陽極になるように、それらの極性を交互に反転させて電圧を印加し、それにより生起させたグロー放電プラズマにより前記二つのターゲットを同時にスパッタリングすることを特徴とする光触媒膜被覆物品の製造方法。

【請求項12】請求項9～11のいずれかに記載の方法にて作製することを特徴とする光触媒膜が被覆された物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】光触媒膜が被覆された基体がガラス板である場合、汚れ防止性がある建築用の窓ガラス、液晶やプラズマディスプレイなどのディスプレイ用装置の窓ガラス、バイオテクノロジー分野で使用されるDNA分析用のガラス基板、太陽電池パネル等広範囲の用途がある。また光触媒膜が被覆された基体が樹脂等の枠体である場合、情報携帯機器、衛生設備、医療設備、電子機器など種々の機器や設備に汚れ防止性が付与される。このように、光触媒膜は種々の基体に被覆されると、汚れにくいあるいは汚れを除去しやすい性質が表面に付与される。さらに、光触媒膜は抗菌作用を有しているので、生体・医療用の検査チップなどのバイオチップやケミカルチップに応用可能である。本発明は、基体に光触媒膜が被覆された物品、その物品の製造方法およびそれを製造するために用いるスパッタリングターゲットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】基体の上に光触媒膜を被覆したものとて、特開平10-66879号公報には、ガラス板に酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン等の膜を被覆したものが開示されている。そして、この光触媒膜にはその光触媒活性を向上させるために白金、パラジウム、ニッケル、銅、錫の金属を含有させることが好適であることが開示されている。そして、これらの光触媒膜は、光触媒膜を構成する金属酸化物に対応する金属をターゲットに用いて、酸素を含有する不活性ガス中でリアクティブ（反応性）スパッタリングを行うことにより被覆することが記載されている。

【0003】特開平11-92176号公報には、スパッタリング法によって得られた酸化チタン等の光触媒膜

に対し、イオン注入法によって白金、ニッケル、クロム、コバルト、錳、ニオブ、タンタルなどの金属イオンを注入し、前記光触媒膜表面にこれら金属イオンをドーピングした物品が開示されている。

【0004】また、特開平11-60281号公報には、ソーダライムシリカガラス板の表面に、第1層の $Al_2O_3$ を含む $SiO_2$ 膜を被覆し、その上に第2層として $TiO_2$ を主成分とした膜を被覆した光触媒ガラスが開示されている。そして、 $TiO_2$ 膜中に $Al_2O_3$ 、 $P_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Ta_2O_5$ の金属酸化物を、膜の緻密性の向上、膜強度の向上、耐アルカリ性の向上、導電性の付与、紫外線のカットなどの目的で適宜混入させることがよいとの記載がある。そしてこれらの金属酸化物の膜は、金属アルコキシドや金属アセチルアセトナートなどの有機金属化合物を熱分解して被覆することが記載されている。

【0005】さらに、特開平10-330131号公報の図1には、ガラス板上に $SiO_2$ のベース層、 $TiO_2$ の光触媒層、 $SiO_2$ のトップ層からなる光触媒膜が被覆された多層構成の親水性の良好な光触媒膜被覆ガラス物品が開示されており、この光触媒膜には、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $La_2O_3$ を混入させた酸化チタン主成分の層とすることが記載されている。そしてこれらの金属酸化物層をエレクトロンビーム蒸着法で積層被覆することが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来技術のうち、特開平10-66879号公報に開示されている光触媒膜は、光触媒活性を大きくするために、酸化チタン膜に白金やパラジウムなどの金属を混入している。しかしながら、チタンの金属ターゲットを用いる酸素反応性スパッタリング法では、白金などの金属を含有する酸化チタン膜を被覆する際に、チタンを酸化物状態に酸化する一方、触媒活性向上剤となる白金やパラジウムを酸化させることなく金属状態で酸化チタン膜中に一定量再現性よく含有させることは困難であるという問題点があった。また、チタン酸化物のターゲットを用いるスパッタリング法では、白金などの金属粉を均一に酸化チタン焼結体中に分散させた酸化物焼結体を製作することが困難であるという問題点があった。

【0007】特開平11-92176号公報に記載されているイオン注入による金属イオンドーピングでは、

1) 膜の深さ方向に金属イオンの分布が付き、膜中に均一にドーピングできないので、濃度ムラによるドーピング過剰やドーピング不足が起こる、2) 注入された金属の置換サイト周辺の格子乱れが大きくなり、ドーパントのドナーやアクセプタとしての働きが発現しないばかりか、再結合中心増加による光触媒活性低下が起こる、3) イオン注入量をあまり多くできない、4) 一度に数種のドーパントを濃度を制御して注入することはできない、5) イ

オン注入により金属イオンをドーピングするので、たとえば建築用の窓ガラスや住宅の屋根に設置される太陽電池パネルや比較的大きな表示装置に用いられるガラス板など大面積の基板に適用するのが難しい、等の課題があった。

【0008】また特開平11-60281号公報に記載されている従来技術では、金属アルコキシドや金属アセチルアセトナートなどの有機金属化合物を基体に塗布した後、500~600℃の高温に加熱することが必要であり、樹脂などの熱的に制限がある基体には適用できないという問題点があった。

【0009】さらに上記従来技術の特開平10-330131号公報の図1の光触媒層は、エレクトロンビーム蒸着法で積層被覆するため、たとえば建築用の窓ガラスや住宅の屋根に設置される太陽電池パネルや比較的大きな表示装置に用いられるガラス板など大面積の基板に適用するのが難しいという問題点があった。

【0010】本発明は、上記の従来技術が有する問題点を解決するためになされたものであって、その目的の第1は、より改良された光触媒活性を有する物品を提供することである。また本発明の目的の第2は、表面積が大きくても改良された光触媒活性の物品を提供することである。また本発明の目的の第3は、耐熱性が比較的弱い基体であっても、その基体の表面を光触媒機能を有するようにすることである。さらに本発明の目的の第4は、改良された光触媒膜を能率よく基体上に被覆する方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上にスパッタリング法により成膜された光触媒膜が被覆された物品であって、光触媒膜は、1) 主成分であるチタン酸化物と、2) 100eV~2000eVのイオンエネルギー領域における少なくとも一種のエネルギーを持つArに対するスパッタリング率が、Tiの0.9倍以上、2.7倍以下である少なくとも一種の金属、好ましくはFe、V、Mo、Nb、Al、Crの金属群から選ばれた少なくとも一種の金属、からなることを特徴とする光触媒膜が基体上に被覆された物品である。

【0012】本発明の光触媒膜はチタン酸化物を主成分として含有し、少量成分として例えばFe、V、Mo、Nb、Al、Crの金属群から選ばれた少なくとも一つの金属を含有することを特徴としている。チタン酸化物の光触媒活性を高めるためのこれらの金属は、1種または2種以上を含有させることができる。

【0013】一般に金属イオンドーピングによるチタン酸化物の光触媒活性向上については、古くから研究されており、光触媒活性向上効果のある添加金属として数多くの金属が検討されている(例えば、「化学総説39無機光化学」、初版、128ページ、学会出版センター、1983年;や、「酸化チタン」、第1版、178ページ

ジ、技報堂出版、1991年)。これらの金属がチタン酸化物の光触媒活性を向上させる理由は明確ではないが、これらの金属原子がチタン酸化物膜中の酸素と結合しているチタン原子の一部と置き換わることで、原子の配位状態が変化し、触媒活性なサイト(たとえば欠陥サイト、配位が切れて酸素やチタンの所属電子の一部がぶらぶらと相手を持たずに自由になっている、いわゆるダングリングボンドの状態)が増えるためであると考えられる。また、金属ドーピングにより室温でも励起し易い電子や正孔と言ったキャリアの密度が増えること(ドナーサイト、アクセプタサイトによる)も触媒活性を向上させる原因であると考えられる。

【0014】本発明は、基体上にスパッタリング法により成膜された光触媒膜が被覆された物品に関し、発明者らは通常の方法で、チタン酸化物膜に単に公知の金属をドーピングするだけでは、効果的な光触媒活性向上効果が認められないことを確認し、鋭意研究の結果、以下の2法によって作製することで問題が解決できることを見出した。

【0015】すなわち発明者らは、1) 100 eV~2000 eVのイオンエネルギー領域における少なくとも一種のエネルギーを持つArに対するスパッタリング率(スパッタ率とも言う)が、Tiの0.9倍以上、2.7倍以下である少なくとも一種の金属、好ましくはFe、V、Mo、Nb、Al、Crの金属群から選ばれた少なくとも一種の金属を、金属ベースの合計量で0.01~10重量%含有したTi金属スパッタリングターゲットまたはTi酸化物スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法で成膜する方法、2) 交互に陰極と陽極になるように反転する電位を印加する2つのスパッタリングカソードに2種のターゲットを設けてスパッタリング法で成膜する方法の二つの方法を見出した。

【0016】前記方法1において、チタン酸化物スパッタ膜中にドーピングする金属は、100 eV~2000 eVのイオンエネルギー領域における少なくとも一種のエネルギーを持つArに対するスパッタリング率が、Tiの0.9倍以上、2.7倍以下である少なくとも一種の金属、好ましくはFe、V、Mo、Nb、Al、Crの金属群から選ばれた少なくとも一種の金属である。

【0017】これら金属を金属ベースの合計量で0.01~10重量%含有したTi金属スパッタリングターゲットまたはTi酸化物スパッタリングターゲットを用いて、酸素ガスを用いた反応性スパッタリング法や通常スパッタリング法によって、基体上に金属ドーピングチタン酸化物膜を形成する。この際、金属とTiのスパッタリング率が大きく異なると、スパッタリングターゲット組成と成膜組成が大きく異なったり、不均一な金属ドーピングすなわち金属の偏析が起こり、光触媒活性の向上が阻害される。よって、ドーピングする金属のスパッタリング率はTiの0.9倍以上、2.7倍以下、好ましくは

0.9倍以上、2.3倍以下とすべきである。金属のスパッタリング率がTiの0.9倍より小さいと、膜組成がTiリッチとなり、金属ドーピングの効果が発現し難いので好ましくなく、2.7倍より大きいと膜組成が金属リッチとなり、また金属偏析が認められるようになって、やはり光触媒活性向上が阻害され好ましくない。このような組成変動や金属偏析は、金属のスパッタリング率をTiの2.3倍より小さくすることで、さらに抑制することができる。

【0018】スパッタリング方法としては、減圧したアルゴン含有ガスでスパッタリングする方法、またそのような酸化物に対応する金属をターゲットとして、アルゴンと酸素を含有する減圧した混合ガスで酸素プラズマによる反応性スパッタリング法を採用することができる。上記のスパッタリングを行うときの放電プラズマを生起させるための手段としては、直流グロー放電や中間周波グロー放電あるいは高周波グロー放電を用いることができる。金属をターゲットに用いてスパッタリングする場合は、アルゴンと酸素の合計量に対して酸素を容量比率で10~1000%の範囲とするのが好ましい。スパッタリングは、0.07~7 Paの減圧下で行うのがよい。

【0019】2種以上の金属を光触媒膜中に含有させるときに用いる酸化物ターゲットは、金属酸化物の混合粉末あるいは金属の複合酸化物の粉末を用いることができる。得られるターゲットの通電性の程度により、直流電源、交流電源または高周波電源のいずれかを用いる。金属ターゲットとしては、合金ターゲットや粉末の混合焼結体などの混合金属ターゲットを用いる。

【0020】前記方法2は、光触媒膜を構成する金属または金属酸化物のスパッタリングターゲットをそれぞれ有した2つのカソードを隣り合うように配置し、一方のカソードを陰極とするときは他方のカソードを陽極に、他方のカソードを陰極とするときは一方のカソードを陽極になるように、それらの極性を交互に反転させて電圧を印加してグロー放電プラズマを生起させ、それにより2つのターゲットを同時にスパッタリングする方法である。

【0021】この際も、金属とTiのスパッタリング率が大きく異なると、目標組成と成膜組成が大きく異なったり、不均一な金属ドーピングすなわち金属の偏析が起こり、光触媒活性の向上が阻害される。よって前記方法1と同様の理由で、ドーピングする金属のスパッタリング率はTiの0.9倍以上、2.7倍以下、好ましくは0.9倍以上、2.3倍以下である。

【0022】以上2つのスパッタリング法においては、基体にバイアス電圧をかけたり、基体とターゲットの距離を近づけるなどによりプラズマを膜に当てながら成膜することで、低温でもより結晶性の触媒膜を基体上に被覆することができる。

【0023】また、建築用の窓ガラス板のような比較的大きな面積の基体に、本発明の光触媒膜を被覆する場合、基体をスパッタリングターゲットの前面を通過させながら、被覆するのが基体全体に均一な厚みの膜を被覆する上で好ましい。

【0024】本発明においては、金属を予めスパッタリングターゲット中に均一に含有させておくことや、同時に組成の異なる2種のターゲットをスパッタリングすることで、均一な膜組成が実現できる。上記1または2の方法を用いてスパッタ法で成膜できるので、イオン注入法で問題になるような金属の不均一性、チタン酸化物の格子乱れによる光触媒活性低下、金属ドーパ量の制御の問題、複数金属ドーパが困難であることなどの問題点はない。また、スパッタリング法であるので、例えば建築用の窓ガラスや住宅の屋根に設置される太陽電池パネルや比較的大きな表示装置に用いられるガラス板など大面積の基板に適用することが容易である。また均質性・均一性の要求品質が高いバイオチップやケミカルチップなどにも適している。

【0025】本発明におけるドーパ金属の具体例は、Fe、V、Mo、Nb、Al、Crの金属群から選ばれた少なくとも一種の金属である。これらのうち、Fe、V、Mo、Nb、Crはチタン酸化物膜中でドナーとして働き、電子を供給し、キャリア密度の上昇による光触媒活性向上に寄与する。Alはチタン酸化物膜中でアクセプタとして働き正孔を供給し、やはりキャリア密度の上昇による光触媒活性向上に寄与する。これら金属のうち、Fe、V、Moは、触媒活性向上効果が大きくかつ安定であるので特に好ましい。

【0026】ドナーとアクセプタを同時に用いる際には、単に混合して用いるとお互いの供給キャリアが発生時に相殺され好ましくないで、膜中のドナーとアクセプタの存在領域を深さ方向に分離し、発生した異種キャリアが再結合しないようにすることが好ましい。

【0027】本発明の光触媒膜のX線回折分析法による結晶学的研究によれば、種々の結晶を取りうる。たとえばチタン酸化物のアナターゼ構造、チタン酸化物のアナターゼと微結晶と非晶質が混在した構造、アナターゼ結晶とルチル結晶が混在した構造、非晶質層が多くを占める構造を取りうる。いずれの膜構造であっても、チタン酸化物単独の成分で構成する場合に比べて、光触媒活性度が大きい。

【0028】本発明の光触媒膜は、必ずしも完全な結晶性を必要とするものではなく、酸化チタンの格子群のなかに、ある程度の中間距離秩序が存在していればよい。本発明の光触媒膜では、膜中の電子や正孔の従うエネルギーバンド構造について、エネルギーバンドのエッジ部分での量子状態密度が非晶質構造により、ややばやけたような状態になっていることが、むしろ大きな光触媒活性がある。このことから、本発明の光触媒膜は、チタン

酸化物単独の場合に比較してより長波長の可視光を含む光についても吸収とキャリアの生成が起こる。

【0029】少量成分の上記の金属酸化物の合計量の光触媒膜中の含有量は、膜中の金属ベースで0.01重量%以上、10重量%以下とするのが好ましい。含有量が0.01重量%未満では、触媒活性の向上効果がほとんど認められず、10重量%を越えるとチタン酸化物の格子構造の中距離秩序が著しく乱れて光触媒キャリアの移動距離が短くなり、光触媒活性が小さくなるので好ましくない。

【0030】本発明に用いられる基体は、その種類が特に限定されるものではなく、たとえばガラス、セラミックス、石英等の無機材料やアルミニウム、ステンレス等の金属材料やポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、シリコン、ポリスチレン、ポリイミド等の樹脂材料を用いることができる。

【0031】本発明の物品に光が照射されると、光触媒膜が励起し、抗菌、脱臭、有機物の分解、親水性化等の作用を発揮する。これにより本発明の物品は、表面が汚れにくいあるいは汚れが取りやすい、細菌やウイルスが繁殖し難いという性質を有するようになる。

【0032】本発明の光触媒膜の内部に含有されて光触媒活性を向上させる上記の金属は、基体上に被覆された主成分がチタン酸化物光触媒膜の厚み方向に均一に分布されていてもよく、厚み方向に含有量が異なるように分布されていてもよい。そして、厚み方向に含有量を異なるように分布させる場合は、光触媒膜の基体に近い側により多く含有させる、あるいは基体側とは反対側の光触媒膜の光照射を受ける側により多くを含有させるようにしてもよい。

【0033】光触媒膜の厚み方向に上記の金属の含有量を異なるようにする場合、基体上に上記の金属膜あるいは金属酸化物の膜または金属を含有するチタン酸化物の膜を成膜し、その上にチタン酸化物の膜を積層するか、チタン酸化物の膜を基体上に成膜し、その上に上記の金属または金属酸化物を含有するチタン酸化物の膜を積層して積層体とし、この積層体の界面から金属をチタン酸化物の膜内に熱拡散により含有させる。このようにして得られた光触媒膜は、膜内での不純物の拡散と膜の結晶促進を同時に行うことができるのでよい。膜中の厚み方向に添加物としての金属について、傾斜濃度を有するようにしてエネルギーバンド構造を非対称にし、キャリアの極性を分散させることができる。これにより、膜内で再結合消滅を防止した高い触媒活性を有する膜とすることができる。このことは太陽電池素子の用途に用いるときにとくに好ましい。

【0034】熱拡散により金属を光触媒内に含有させる方法としては、積層体を基体に成膜するときに基体を加熱する、あるいは基体に被覆した積層体を後加熱する方法、およびこれらの両方法により行うことができる。上

記の熱拡散により金属酸化物を光触媒膜に含有させるためには、積層体を被覆するときの基体温度は通常150℃以上がよく、250℃以上に加熱するのがさらによい。また、基体に被覆した積層体を後加熱により金属を拡散含有させるには、通常150℃以上の加熱を行うのがさらに好ましい。加熱温度の上限は、いずれの方法でも基体が損傷しない温度範囲に定めればよい。

【0035】主成分がチタン酸化物の光触媒膜の厚みは、光触媒活性を実用的に必要であると考えられるレベルにするために20nm以上とするのが好ましい。また、それ以上厚くしても光触媒活性が増加しないという意味で、経済性を考慮すると2000nm以下とするのが好ましい。

【0036】本発明は、前記金属群から選ばれた少なくとも一つの金属を、金属ベースの合計量で0.01~10重量%含有したTi金属スパッタリングターゲットまたはTi亜酸化物スパッタリングターゲットである。これらターゲットは上記金属イオンがドーパされた光触媒膜を形成するために有用であり、光触媒活性が高い膜を効率良く安定に供給することが可能である。

【0037】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の光物品の実施例の断面図である。図1(a)では、本発明の物品10は、基体であるガラス板11の上に光触媒膜12が被覆されている。図1(b)では、本発明の物品10は、基体であるガラス板11の上に金属酸化物膜13と光触媒膜12が積層被覆され、金属が光触媒膜12の基体側の内部に熱拡散により含有され、拡散層14が存在する。図1(c)は、基体であるガラス板11上に光触媒膜12と金属酸化物膜13がこの順で積層被覆され、金属酸化物が光触媒膜の表面側内部に熱拡散により含有され、拡散層14を形成している。

【0038】図2は、本発明の光触媒膜を基体に被覆する方法を説明するためのスパッタリング装置の要部断面図である。光触媒膜を基体に被覆する成膜装置内は、ガス導入管5からアルゴンガスまたは酸素ガスを導入し、同時に成膜装置内を真空排気ポンプにより排気して、一定圧力の減圧した雰囲気空間が調整される。この減圧空間の雰囲気は、真空排気ポンプと導入ガス量、調圧バルブ(図示されない)などにより、その圧力およびガス組成がスパッタリング可能となるように調整される。

【0039】電源7からカソード1A、1Bに負の電圧が印加されると、それによりターゲット表面上に生じするグロー放電プラズマ中のアルゴンなどのプラスイオンにより、ターゲット2Aおよびターゲット2Bがスパッタリングされる。カソードへの電圧の印加は、正弦波、パルス波、時間非対称波を用いることができる。また、任意のフーリエ展開が可能な波形も用いることができる。ターゲットに導電性が無い場合は高周波を印加する。印加電圧波形の基準ゼロ電位は、通常成膜装置のア

ース電位と同じである。また二つのカソードに共通の極性をもったDCバイアスを同時に印加してもよい。この場合、通常成膜装置のアース電位と上記波形の基準ゼロ電位は、フローティングで無関係な電位とする。

【0040】電源7により、カソード1Aおよび1Bには負電圧が印加される。このときオシレーター(極性変換機)8により、カソード1Aのカソードが陰極となっているときにはカソード1Bが陽極になり、カソード1Bが陰極になっているときにはカソード1Aが陽極になるように、それぞれのカソードの極性を交互に反転させてターゲット表面に蓄積する電荷の除電を行いながら、瞬間的に見れば一方のカソードに負電圧を他方のカソードに正電圧を印加して生起させた交互反転グロー放電3により、二つのカソード表面に設置したターゲット2A、2Bがスパッタリングされる。

【0041】極性を反転させる反転周波数は10kHz以上が好ましい。1kHzより小さいとターゲット表面に帯電する電荷の除電作用が低下し、放電が不安定になるので好ましくない。また、反転周波数が1MHzを越えると、電圧振動に対するプラスイオンの運動遅延が生じターゲット表面の除電作用が得られにくくなるので、反転周波数は1MHz以下とするのが好ましい。

【0042】印加する電圧の波形は、正弦波、方形パルス波、時間非対称波など時間軸に対し、二つのターゲット材料の表面の電荷が中和される正負のバランスのとれた印加電圧波形であれば、とくに限定されない。

【0043】上記の好ましい反転周波数でカソードの極性を反転させることにより、いわゆる陰極スパッタリングは、微視的には各ターゲットについて間欠的に行われるが、極性の反転周期を上記の好ましい範囲に選定することにより、被覆という観点から巨視的にみると、ターゲット1Aおよびターゲット2Bが同時にスパッタリングされ、光触媒膜が基体に被覆される。

【0044】二つのターゲット表面における電荷が反転電位及び反転電流で中和され、除電されつつスパッタリングされるので、堆積した膜表面に帯電した電荷が膜中を絶縁破壊する際の熱衝撃が生じない。これにより熱衝撃が起点となって発生する異常放電(アーキング、コロナなど)が抑制され、あるいは生じなくなる。

【0045】グロー放電プラズマが二つのターゲットの表面をスパッタリングするクリーニング作用により、ターゲットのエロージョン表面に堆積する膜を除去しながら光触媒膜の被覆が行われる。このため二つのターゲットのエロージョン部の表面には、電気絶縁性の被膜が堆積するのが抑制され、通常の単一ターゲットを用いて金属酸化物の膜を被覆するときに観察される、いわゆるアノード電極の消失現象が起きず、グロー放電プラズマが光触媒膜の被覆の途中で停止することがない。これにより金属をターゲットに用いてスパッタリングガスに酸素のような反応性ガスを用いたり、基体を加熱しても、安



定して金属酸化物の緻密な光触媒膜を基体に被覆することができる。

【0046】ターゲットの形状がプレーナ（直方体）型の場合、これらのターゲット背面には、通常銅を主成分とするバックングプレートとそれを冷却するための冷却機構とマグネロン構成用の強化磁石を、それぞれターゲットと一体化あるいは別にして装備される。またターゲット材とバックングプレートの界面の密着性を上げるため通常銅などで作製されるバックングプレート表面に、ニッケルやインジウムなどの鍍金を施すのがよい。

【0047】またターゲットの形状がシリンダリカル（円筒）型のものを用いる場合は、筒状のバックングシリンドラ表面に円筒状のターゲット材を作製し、長手方向の内部接線上にマグネロン磁石を線状に配置し、磁石は動かさずにこの筒をターゲットごと回転させる公知の方法を用いることができる。これによりターゲットの全面をエロージョン域とすることができ、ターゲット利用効率の向上とエロージョンが移り変わることによるターゲット表面の冷却効果の向上が図れる。

【0048】以下、本発明の光触媒膜をガラス板に被覆した結果を実施例と比較例により以下に詳述する。

【0049】（膜の被膜条件）

- ・基板とターゲットの距離  $L_s$  : 100 mm
- ・二つのターゲット間の距離  $L_c$  : 30 mm

二つのターゲット間距離は、基板とターゲット間の距離になるべく近いが、それ以下であることが、均一なドーピングを行なう上で好ましい。

- ・スパッタリング法：大きく分けて次の2通りである。

1) 直流電源を用いた直流スパッタリング（表1～3中でDCと表示：図3、図4、図6、図4では二つのターゲットにそれぞれ一つの直流電源を結合した。）

2) 中間周波数電源を用いる印加電圧交互反転スパッタリング（表1～3中でDM法と表示：図2のオシレータにより反転周波数を40 kHzに設定した正弦波を印加できる電源を使用。図5にはターゲット形状が円筒状の例を例示。）

- ・スパッタリングパワー：電圧400～600 V、投入電力2～20 kWの範囲で調整した。

・スパッタリングガス：金属亜酸化物をターゲットとして金属酸化物の膜を被覆するときは、アルゴンに1～15容量%の酸素を含むガスを、金属をターゲットとして金属酸化物膜を被覆するときは、10～50容量%の酸素を含むアルゴンガスをを用いた。

- ・スパッタリング圧力：0.5 Pa

・成膜時の基板温度：表1～3に示す。表1～3において「室温」とあるのは、基板を加熱しなかったことを示す。

- ・成膜後熱処理：表1～3に示す。大気中で熱処理。

・ターゲット組成：金属ベースの重量%で、（光触媒活性向上金属／（光触媒活性向上金属+チタン金属））×

100で表示。表1～3には、「Ti-aM」の形式で表記。この表記は、a重量%のM金属を含むTi主成分ターゲットを意味する。ただし、亜酸化物ターゲットの場合は、金属ベースに換算した値。

・スパッタ率比（M/Ti）：500 VでArにてスパッタした時の、添加金属のスパッタ率のTiのスパッタ率に対する比を表1～2に示す。スパッタ率の値は、例えば、「金属データブック」、改訂3版、389頁、丸善（1993年）や、「薄膜作成の基礎」、初版、126～130頁、日刊工業新聞社（1983年）に記載されている。

【0050】（光触媒膜）

・添加金属比：膜中の金属量を、金属ベースで表現。表1～3には、添加金属／（添加金属+Ti）の値を記載している。

・膜厚：透過型電子顕微鏡を用いて、膜の破断面を観察することで測定した。

【0051】（膜の光触媒活性評価）100 mm角のサンプル表面にトリオレイン（グリセロールトリオレート、 $C_{17}H_{33}COOCH(CH_2OCOC_{17}H_{33})_2$ ）を0.1 mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布し、UVランプを用いて紫外線を3 mW/cm<sup>2</sup>の強度で連続照射し、時間の経過と共にトリオレインが分解する割合を測定した。光触媒膜を形成しないガラス板を参照サンプルとして、紫外線照射による光触媒膜上のトリオレイン重量の変化を、48時間後、60時間後、90時間後の3回測定し、トリオレインが全て分解する時間により、光触媒活性を次の4ランクに分けた。

トリオレインのほぼ100%が48時間以内で分解：◎  
トリオレインのほぼ100%が60時間以内で分解：○  
トリオレインのほぼ100%が90時間以内で分解：△  
90時間後にまだトリオレインが残留している：×

【0052】実施例1

図3に示すスパッタリング装置内に、0.2重量%のFe金属を含有するTi主成分金属ターゲットを設置した（FeとTiのスパッタ率比は2.16）。成膜装置内を $1.3 \times 10^{-1}$  Paに一旦真空排気した後、アルゴンと酸素との混合ガス（70容量%のアルゴン、30容量%酸素）を導入し、成膜装置内の圧力を0.4 Paに維持した。その後直流電源からカソードに電力を投入してターゲットをスパッタリングし、ターゲットの前面に、100 mm角の大きさのソーダライムシリカ組成のガラス板を通過させ、厚み250 nmの光触媒膜をガラス板上に被覆した。被覆条件と光触媒活性の評価結果を表1に示す。このガラス板を成膜装置内から取り出し、得られた物品の光触媒膜の光触媒活性を評価したところ、48時間を経過した時点でほぼ100%のトリオレインが分解された。この物品は、後述する表3記載の比較例で得られた物品よりも光触媒活性が大きいことから、金属元素Feを、スパッタリングターゲットに混合する方法

で、成膜した酸化チタン膜の光触媒活性の向上が認められた。

#### 【0053】実施例2

Fe添加量が金属ベースで1重量%のチタン金属ターゲットを用いた以外は、実施例1と同様の条件で、厚み250nmの光触媒膜をガラス板上に被覆した。被覆条件と光触媒活性評価を表1に示す。得られた物品の光触媒膜は、後述する表3記載の比較例で得られた物品よりも光触媒活性が大きく、本発明の効果が認められた。

#### 【0054】実施例3

Vを0.5重量%添加したチタン金属ターゲット(VとTiのスパッタ率比は1.27)を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、厚み250nmの光触媒膜をガラス板上に被覆した。被覆条件と光触媒活性評価を表1に示す。得られた物品の光触媒膜は、後述する表3記載の

比較例で得られた物品よりも光触媒活性が大きく、本発明の効果が認められた。

#### 【0055】実施例4

図4に示す回転可能な円筒状のターゲットを2本有するスパッタリング装置を用い、TiとMoの異種ターゲットを同時放電することで、Mo金属をドーブしたチタン酸化物膜(厚み50nm)をガラス基板上に被覆した(MoとTiのスパッタ率比は1.57)。各ターゲットには直流スパッタ電源の電力を別個に印加し、Moのチタン酸化物膜へのドーブ量を調整した。被覆条件と光触媒活性評価を表1に示す。得られた物品は、後述の表3記載の比較例で得た物品よりも光触媒活性が大きく、本発明の効果が認められた。

#### 【0056】

#### 【表1】

項 目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
【被覆条件】				
ターゲット組成	Ti-0.2Fe	Ti-1Fe	Ti-0.5V	Ti, Mo
スパッタ率比(M/Ti)	2.16	2.16	1.27	1.57
ターゲット種類	メタル	メタル	メタル	メタル
スパッタリング法	DC	DC	DC	異種同時放電
ターゲット形態	プレート	プレート	プレート	円筒状
スパッタリングガス	Ar:O <sub>2</sub>	Ar:O <sub>2</sub>	Ar:O <sub>2</sub>	Ar:O <sub>2</sub>
(容積割合)	(=70:30)	(=70:30)	(=70:30)	(=70:30)
基板温度(℃)	室温	室温	室温	室温
成膜後処理	なし	なし	なし	なし
【光触媒膜】				
膜組成	TiO <sub>2</sub> :Fe	TiO <sub>2</sub> :Fe	TiO <sub>2</sub> :V	TiO <sub>2</sub> :Mo
添加金属重量比	0.2	1.0	0.5	3.0
膜厚(nm)	250	250	250	50
光触媒活性評価	◎	○	◎	○

#### 【0057】実施例5

Nbを2重量%添加したチタン金属ターゲット(NbとTiのスパッタ率比は1.18)を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、光触媒膜をガラス板上に被覆し、その後、大気中300℃で1時間熱処理し、膜厚300nmの光触媒膜を得た。被覆条件と光触媒活性評価を表2に示す。得られた物品の光触媒膜は、後述する表3記載の比較例で得られた物品よりも光触媒活性が大きく、本発明の効果が認められた。

#### 【0058】実施例6

図5に示すスパッタリング装置を用い、DM法(デュアルマグネトロン法)にて、ガラス基板上に、FeとVの2種金属をドーブしたチタン酸化物膜を成膜した(FeとTiのスパッタ率比は2.16、VとTiのスパッタ率比は1.27)。被覆条件と光触媒活性評価を表2に示す。得られた物品の光触媒膜は、後述する表3記載の比較例で得られた物品よりも光触媒活性が大きく、本発明の効果が認められた。

#### 【0059】実施例7

ターゲットとして、表2記載のFe、V、Moの3種金属を添加したTiターゲットを用い、スパッタガスとし

てArとO<sub>2</sub>が当体積含まれるガスを用いた他は、実施例6と同様にして、ガラス基板上に上記3種金属をドーブしたチタン酸化物膜を成膜した(FeとTiのスパッタ率比は2.16、VとTiのスパッタ率比は1.27、MoとTiのスパッタ率比は1.57)。被覆条件と光触媒活性評価を表2に示す。得られた物品の光触媒膜は、後述する表3記載の比較例で得られた物品よりも光触媒活性が大きく、本発明の効果が認められた。

#### 【0060】実施例8

図6に示すスパッタリング装置を用い、表2記載のFe、V、Moの3種金属が添加されたチタン亜酸化物ターゲットを用いて、少量のO<sub>2</sub>を含むArガス(Ar:O<sub>2</sub>=90:10)中で、250℃に加熱した基板ガラス上に、これら3種金属をドーブしたチタン酸化物膜を被覆した(FeとTiのスパッタ率比は2.16、VとTiのスパッタ率比は1.27、MoとTiのスパッタ率比は1.57)。被覆条件と光触媒活性評価を表2に示す。得られた物品の光触媒膜は、後述する表3記載の比較例で得られた物品よりも光触媒活性が大きく、本発明の効果が認められた。

#### 【0061】

【表 2】

項 目	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
【被覆条件】				
ターゲット組成	Ti-2Nb	Ti-0.5Fe-0.5V	Ti-0.5Fe-1V-0.5Mo	Ti-0.5Fe-1V-0.5Mo
スパッタ率比 (M/Ti)	1.18	2.16, 1.27	2.16, 1.27, 1.57	2.16, 1.27, 1.57
ターゲット種類	メタル	メタル	メタル	TiO <sub>x</sub> 亜酸化物
スパッタリング法	DC	DM法	DM法	DC
ターゲット形態	プレーナ	シフトリッジ	シフトリッジ	シフトリッジ
スパッタリングガス	Ar:O <sub>2</sub>	Ar:O <sub>2</sub>	Ar:O <sub>2</sub>	Ar:O <sub>2</sub>
【容積割合】	(=70:30)	(=60:40)	(=50:50)	(=90:10)
基板温度 (°C)	室温	室温	室温	250
成膜後熱処理	300°C, 1h	250°C, 1h	なし	なし
【光触媒膜】				
膜組成	TiO <sub>2</sub> :Nb	TiO <sub>2</sub> :Fe, V	TiO <sub>2</sub> :Fe, V, Mo	TiO <sub>2</sub> :Fe, V, Mo
添加金属重量比	2.0	Fe0.5, V0.5	Fe0.5, V1, Mo0.5	Fe0.5, V1, Mo0.5
膜厚 (nm)	800	250	250	250
光触媒活性評価	○	⊕	⊕	○

## 【0062】比較例 1 及び比較例 2

金属を含有しないチタン酸化物を光触媒膜とする物品をガラス基板上に被覆した。被膜の被覆条件および得られた光触媒膜の評価結果を表 3 に示す。得られた物品の光触媒活性は、実施例の物品よりも低かった。

## 【0063】比較例 3 及び比較例 4

添加金属と Ti とのスパッタ率が、本発明の特許請求の範囲から外れる金属をドーブした光触媒膜を作製した。比較例 3 では、Ti に対するスパッタ率比が 2.75 である Pt をドーブしたチタン酸化物膜を、比較例 4 では、同スパッタ率比が 4.08 である Pd をドーブしたチタン酸化物膜を、それぞれ実施例 1 と同様の方法で作製した。被膜の被覆条件および得られた光触媒膜の評価結果を表 3 に示す。得られた物品の光触媒活性は、何れも実施例の物品よりも低く、本件発明の効果が明らかである。

【0064】以上の実施例および比較例から、本発明の実施例記載の光触媒膜は、チタン酸化物単独からなる光触媒膜、または金属と Ti のスパッタ率の比が本発明の請求範囲から外れる光触媒膜よりも、光触媒活性が改善された膜であることが明らかである。またスパッタリング法で光触媒膜を基体に被覆するとき、二つ一組のカソードを用いそれら二つのカソードに電圧の極性を交互に反転するように印加させることにより、光触媒活性が高い光触媒膜を基体に被覆できることがわかる。さらに、本発明の所定の金属を添加した Ti 金属ターゲットや Ti 亜酸化物ターゲットを用いれば、所定の金属イオンがドーブされた光触媒活性が高い膜を効率良く安定に供給することが可能であることも明らかである。

## 【0065】

## 【表 3】

項 目	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
【被覆条件】				
ターゲット組成	Ti	Ti	Ti-2.8Pt	Ti-4Pd
スパッタ率比 (M/Ti)	—	—	2.75	4.08
ターゲット種類	メタル	TiO <sub>x</sub> 亜酸化物	メタル	メタル
スパッタリング法	DC	DC	DC	DC
ターゲット形態	プレーナ	シフトリッジ	プレーナ	プレーナ
スパッタリングガス	Ar:O <sub>2</sub>	Ar:O <sub>2</sub>	Ar:O <sub>2</sub>	Ar:O <sub>2</sub>
【容積割合】	(=70:30)	(=90:10)	(=70:30)	(=70:30)
基板温度 (°C)	室温	250	室温	室温
成膜後熱処理	なし	なし	なし	なし
【光触媒膜】				
膜組成	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> :Pt	TiO <sub>2</sub> :Pd
添加金属重量比	0	0	2.8	4.0
膜厚 (nm)	250	250	250	250
光触媒活性評価	Δ	×	Δ	×

【図４】本発明の光触媒膜を被覆する方法に用いたスパッタリング装置（異種金属同時放電法）の模式図である。

【図５】本発明の光触媒膜を被覆する方法に用いたスパッタリング装置（DM法）の模式図である。

【図 6】本発明の光触媒膜を被覆する方法に用いたスパッタリング装置（DCシリンドリカル法）の模式図である。

【符号の説明】

- 1: カソード
- 2: ターゲット
- 3: 交互反転グロー放電
- 4: 基体
- 5: ガス導入管
- 6: ガス保持板
- 7: 電源
- 8: オシレータ

10: 本発明の光触媒膜が被覆された物品

1 1 : 基体

12:主成分がチタン酸化物である光触媒膜

### 1.3 : 金属酸化物を含む膜

#### 1.4: 金属酸化物の拡散域

15 : DC電源

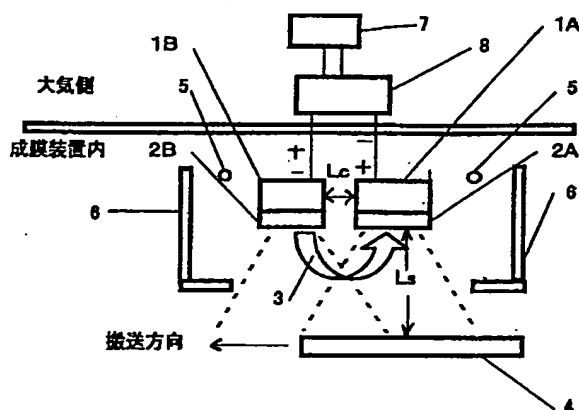
16 : アース

17: AC電源

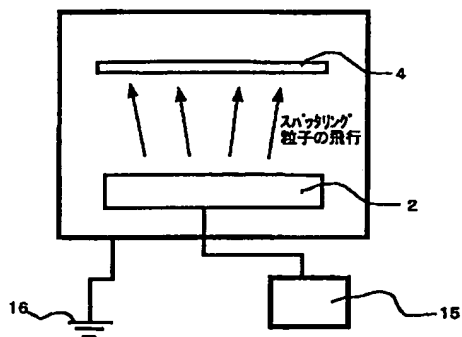
18 : シリンドリカルターゲット1

19: シリンドリカルターゲット2

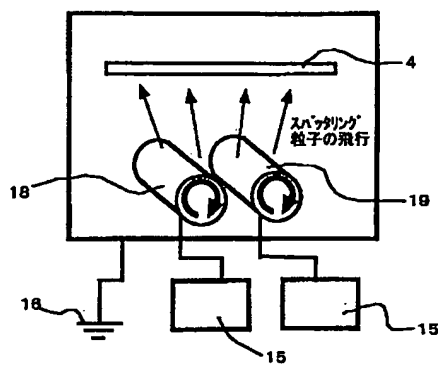
【图 2】



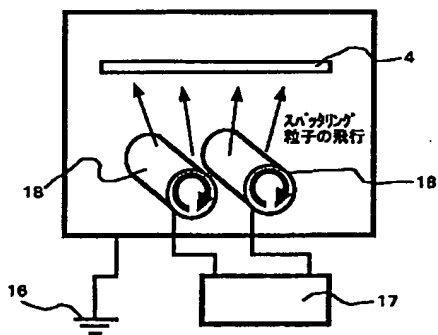
【図 3】



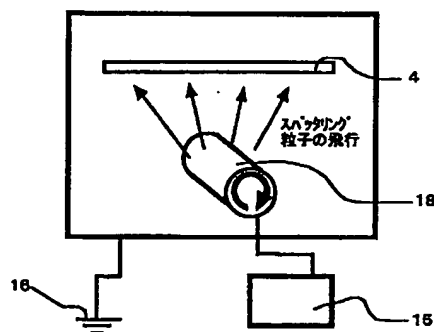
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
23/745		23/88	M
23/847		35/02	J
23/88		37/02	P
35/02		C23C 14/08	E
37/02	301	B01J 23/74	M
C23C 14/08		23/84	M

**This Page Blank (uspto)**